

На правах рукописи

СЕРГЕЕВА Юлия Федоровна

**КОМПЛЕКСНАЯ ПЕРЕРАБОТКА  
ТОНКИХ ПЫЛЕЙ МЕДЕПЛАВИЛЬНОГО ПРОИЗВОДСТВА  
ОАО «СУМЗ»**

Специальность 05.16.02 – Metallургия черных, цветных и редких металлов

**АВТОРЕФЕРАТ**  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Екатеринбург -2013

Работа выполнена на кафедре «Металлургия тяжелых цветных металлов»  
ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого  
Президента России Б.Н.Ельцина»

- Научный руководитель: Мамяченков Сергей Владимирович,  
профессор, доктор технических наук
- Официальные оппоненты: Мальцев Геннадий Иванович,  
доктор технических наук,  
ОАО «Уралэлектромедь» (г. В. Пышма),  
главный специалист исследовательского центра,
- Взородов Сергей Алексеевич,  
кандидат технических наук,  
ОАО «Уралмеханобр», (г. Екатеринбург),  
заведующий лабораторией гидрометаллургии.
- Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное уч-  
реждение науки Институт металлургии Ураль-  
ского отделения РАН (г. Екатеринбург).

Защита диссертации состоится 21 июня 2013 г. в 15 часов на заседании диссертационного совета Д 212.285.05 на базе ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» по адресу: 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19, ФГАОУ ВПО «УрФУ», зал Ученого совета института материаловедения и металлургии, аудитория МТ-329.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

Автореферат диссертации разослан «20» мая 2013 г.

Учёный секретарь диссертационного совета  
доктор технических наук, профессор

С.В. Карелов

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы.** На медеплавильных предприятиях неизбежно образуются техногенные отходы (кеки, пыли, шламы), количество которых постоянно растет. Эти отходы, кроме свинца, цинка и меди, содержат мышьяк и др. токсичные элементы. Проблема их переработки актуальна, так как складирование таких продуктов экологически опасно.

Существует множество гидрометаллургических способов переработки такого рода сырья. В отличие от пирометаллургических они отличаются меньшими энергозатратами на реализацию. Оборудование для гидрометаллургических процессов проще в исполнении и отличается низкими энергозатратами. Пирометаллургическими способами не удастся в одну операцию получить товарный продукт или селективно разделить металлы, присутствующие в сырье; увеличивается количества выбросов, которые необходимо улавливать, очищать от пыли и утилизировать. Поэтому преимущества гидрометаллургических способов перед пирометаллургическими как с технологической, так и экологической точек зрения представляются очевидными.

Непрерывно ведется поиск новых растворителей с целью максимального и селективного извлечения металлов в раствор. Фосфорсодержащий хелатообразующий комплексон - оксиэтилидендифосфоновая кислота (ОЭДФ) позволяет наиболее полно перевести в раствор такой компонент системы, как свинец. При электролизе растворов возможно получить катодный свинец и одновременно регенерировать реагент -растворитель.

**Цель работы:** Разработка технологии комплексной переработки тонких пылей с применением оксиэтилидендифосфоновой кислоты, обеспечивающей как экологическую безопасность, так и высокие технико-экономические показатели.

### **Задачи исследований.**

1. Изучение термодинамических и кинетических закономерностей взаимодействия ОЭДФ с соединениями, присутствующими в пылях.
2. Исследование кинетики выщелачивания свинца и примесных элементов в растворах ОЭДФ.
3. Выбор и обоснование параметров операций очистки растворов от примесей.
4. Разработка технологической схемы комплексного использования тонких пылей (на примере промпродуктов ОАО «СУМЗ»).

### **Методика исследований**

Исследования выполнены в лабораторном и опытно-промышленном масштабе. В исследованиях применяли электрохимический метод снятия поляризационных кривых (IPC-pro), метод потенциометрического титрования (Аквилон).

Для анализа химического и фазового составов исходных материалов, промежуточных и конечных продуктов использовали физико-химические методы: рентгено-флюоресцентный (VRA-30), спектрофотометрический (Lambda), рентгенофазовый XRD 7000C (Shimadzu), атомно-абсорбционный анализ (novAA 300), ИК-спектроскопии (ALPHA-T) и др.

Использованы методы математического моделирования и планирования эксперимента, пакеты специально разработанных компьютерных программ сбора, обработки, преобразования и управления данными лабораторного эксперимента, хранения и передачи результатов.

**Достоверность** полученных результатов базируется на использовании сертифицированных физико-химических методик исследования и воспроизводимости данных на этапах лабораторного и опытно-промышленного эксперимента.

### **Основные положения диссертации, выносимые на защиту:**

- сравнительная оценка возможных направлений теоретических и технологических исследований проблемы;
- результаты термодинамических расчетов химических и электрохимических взаимодействий соединений цветных металлов с растворами ОЭДФ;
- сведения о кинетике гидрометаллургических и электрохимических процессов, протекающих при выщелачивании и очистке растворов;
- результаты исследований процесса электроэкстракции свинца из комплексных соединений с одновременной регенерацией растворителя;
- технология гидрометаллургической переработки свинцово-цинковых тонких пылей ОАО «СУМЗ».

### **Научная новизна**

Степень завершения реакций между ионами металлов и ОЭДФ зависит от констант комплексообразования и от констант их нестойкости оксиэтилендифосфоновой кислоты и pH раствора.

Построена кинетическая модель выщелачивания  $\text{MeSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  оксиэтилендифосфоновой кислотой; Полученные экспериментальные данные свидетельствуют о протекании процессов комплексообразования цветных металлов в системе «ОЭДФ –  $\text{MeSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  в диффузионной области.

Сведения о растворимости и устойчивости фосфонатов металлов в широком диапазоне pH, данные о степени протонированности получаемых комплексов. На основании этих данных предложен метод селективного разделения свинца и примесей из раствора;

Впервые определены энергетические характеристики разряда ионов свинца на катоде и подтверждена гипотеза о концентрационной природе поляризации.

### **Практическая значимость**

Гидрометаллургическая технология переработки тонких пылей с применением комплексообразующего реагента – ОЭДФ обеспечивает высокое (более 98 %) извлечение свинца в товарный металл и электрохимическую регенерацию растворителя – комплексона, экологическую чистоту производства.

В полупромышленном масштабе на участке гидрометаллургической переработки исследовательского центра (ОУГП ИЦ) в ГМО ХМЦ ОАО «Уралэлектромедь» подтверждена возможность переработки тонких пылей с получением товарного свинца, регенерацией растворителя и возвращением его в голову процесса (на выщелачивание тонкой пыли). Предложена технология попутного извлечения цинка и меди.

Разработанная технология перспективна для переработки других видов свинец- и цинксодержащих техногенных отходов.

### **Апробация работы.**

Основные результаты работы доложены на:

- Третьей молодежной научно-практической конференции «Инновационный потенциал молодежи – вклад в развитие ОАО «Уралэлектромедь»». Верхняя Пышма: ОАО «Уралэлектромедь», 2010.
- II международной научно-технической конференции «Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии. Иваново: ИГХТУ, 2010.
- Международной конференции с элементами научной школы для молодежи «Проблемы экологии и рационального природопользования стран АТЭС и пути их решения». МИСиС, 2010.
- Конференции «Перспективы и пути создания эффективного производства на предприятиях УГМК». Екатеринбург: УрФУ, 2011.

- VIII Российской конференции молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов». ИМЕТ РАН. Москва. 2011.

- Всероссийской научно-практической конференции с международным участием. «Перспективы развития технологии переработки углеводородных, растительных и минеральных ресурсов». Иркутск 2012.

### **Личный вклад автора.**

Научно–теоретическое обоснование, подготовка и непосредственное участие в проведении исследований, анализе и при обобщении полученных результатов, в подготовке научных публикаций.

### **Публикации.**

По результатам работы опубликовано 3 статьи в журналах, рекомендованных ВАК, и 6 тезисах докладов на всероссийских и международных конференциях.

### **Структура и объем работы.**

Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, списка литературных источников и 3 приложений. Материал изложен на 173 страницах основного текста, содержит 49 таблиц, 70 рисунков; список литературы включает 87 наименований отечественных и зарубежных авторов.

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

**Во введении** обоснована актуальность исследуемой в диссертации темы, сформулированы цель и задачи исследований.

**В первой главе** приведена характеристика тонких пылей, образующихся на медеплавильных предприятиях, описан их химический состав; произведен критический анализ современного состояния переработки тонких пылей.

Проанализированы недостатки пиromеталлургических методов производства свинца из вторичного сырья (плавка в шахтных, стационарных вращающихся, отражательных и электротермических печах).

Проведен анализ гидрометаллургических способов переработки тонких пылей (кислотное, щелочное, солевое, нейтральное, бактериальное выщелачивание).

Обоснованы преимущества органических аминсодержащих растворителей, применение которых позволяет использовать доступную аппаратуру, достичь селективности извлечения цветных металлов в раствор, высокой емкости по свинцу, а также возможность последующей электрохимической регенерации.

**Во второй главе** рассмотрены физико-химические свойства ОЭДФ и комплексов цветных металлов. Приведены ИК-спектры комплексона и фосфонатов металлов, доказывающие хелатность структуры.

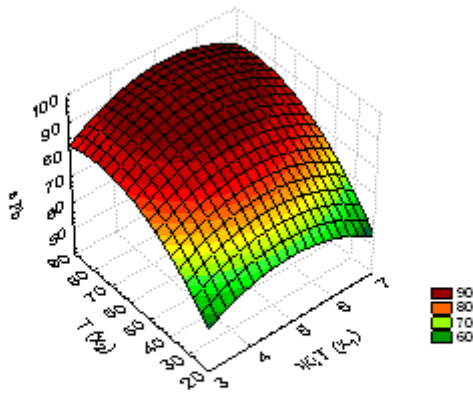
По данным термодинамического анализа наиболее эффективно комплексообразование для каждого металла протекает в определенной области рН. Смещение этого показателя в кислую область может привести к снижению прочности образующихся комплексонатов металлов или полностью исключить их образование. Специфические свойства фосфонатных растворов позволяют варьировать составом и степенью протонирования получаемых комплексов, изменяя рН.

**В третьей главе** приведены результаты лабораторных исследований по комплексной переработке тонких пылей.

С использованием метода планируемого эксперимента проводили выщелачивание пыли медеплавильного производства водным раствором ОЭДФ концентрацией 1,5 моль/дм<sup>3</sup>. Изменяющимися параметрами выбраны: отношение жидкого к твёрдому в пульпе (X1), которое изменяли в пределах от 3 до 7 и температура процесса (X2) – от 25 до 80 °С. Контролировали извлечение в раствор свинца, меди, цинка и железа.

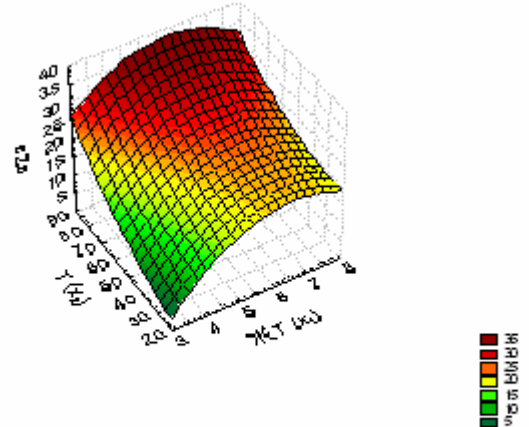


С целью оптимизации процесса выщелачивания в программе STATISTICA 7.0 построили поверхности, характеризующие зависимости извлечения свинца (рисунок 1 а), цинка (рисунок 1 б), меди (рисунок 1 в) и железа (рисунок 1 г) в раствор от температуры ( $x$ ) и плотности пульпы ( $y$ ).



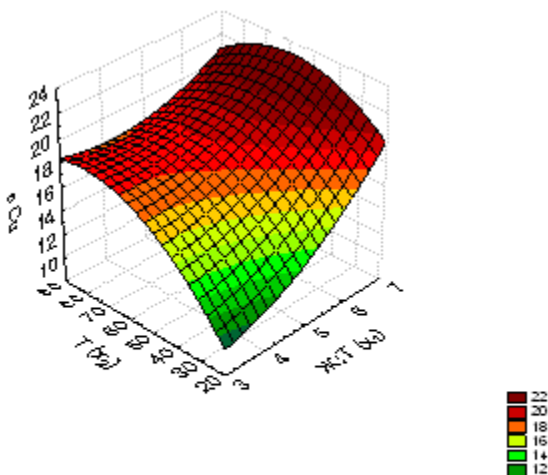
$$\varepsilon_{Pb} = -17,71 + 24,53 \cdot x + 1,30 \cdot y - 2,56 \cdot x^2 + 0,02 \cdot x \cdot y - 0,01 \cdot y^2$$

а



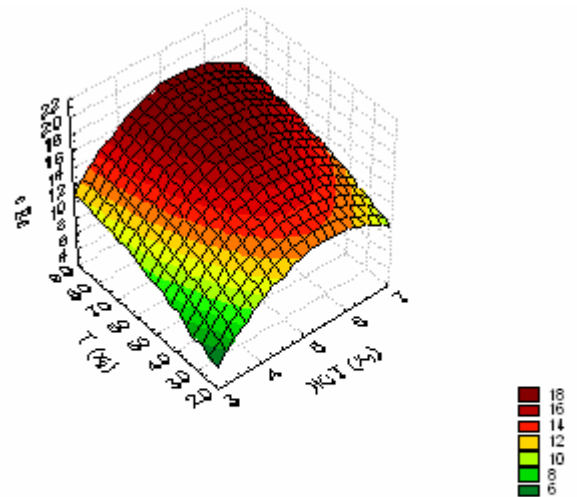
$$\varepsilon_{Zn} = -33,58 + 17,97 \cdot x + 0,07 \cdot y - 1,43 \cdot x^2 - 0,03 \cdot x \cdot y + 0,03 \cdot y^2$$

б



$$\varepsilon_{Cu} = 3,57 - 1,17 \cdot x + 0,45 \cdot y + 0,40 \cdot x^2 - 0,02 \cdot x \cdot y - 0,002 \cdot y^2$$

в



$$\varepsilon_{Fe} = -29,72 + 14,26 \cdot x + 0,19 \cdot y - 1,30 \cdot x^2 - 0,002 \cdot x \cdot y - 0,0008 \cdot y^2$$

г

Рисунок 1. Влияние температуры процесса и плотности пульпы на извлечение в раствор: а – свинца; б – цинка; в – меди; г – железа

Зависимости извлечения металлов в раствор от температуры и плотности пульпы имеют экстремальный характер. Максимальные значения извлечений наблюдали в области пониженных температур. Для Pb, Zn и Fe наибольшие извлечения достигнуты для среднеразбавленных пульп (Ж:Т = 5:1), в то время как извлечение меди возрастает со снижением плотности пульпы до Ж:Т = 7:1.

Очистка свинцово-фосфонатного раствора от металлов-примесей основана на различной растворимости комплексонатов свинца, цинка, меди и железа в зависимости от кислотности раствора. При снижении pH раствора до 9,5 происходит образование твердой фазы – фосфоната свинца. Цветные металлы, железо и мышьяк остаются в растворе.

Методом потенциометрического титрования получены зависимости, описывающие формирования осадков (концентрация 1,5 моль/дм<sup>3</sup> ОЭДФ, pH 13,9, раствором 100 г/дм<sup>3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Площадки на кривой соответствуют значениям pH протонирования ОЭДФ.

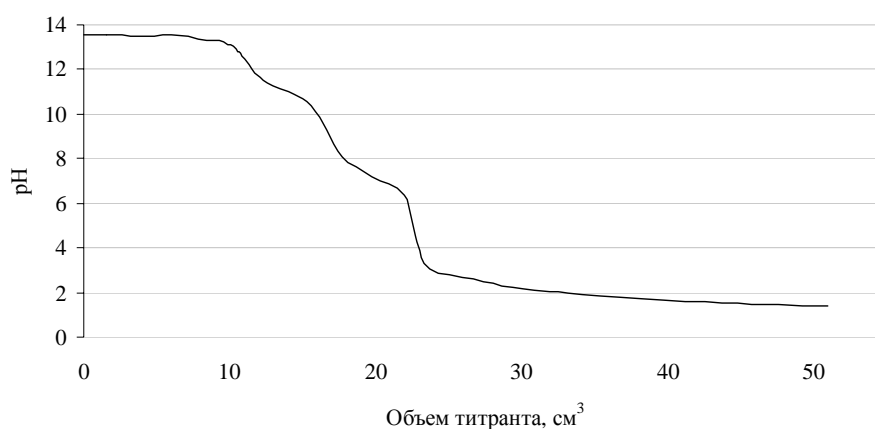


Рисунок 2 – Кривая титрования ОЭДФ без металлов

Для исследования характера влияния примесей Zn, Cu, и Fe на процесс осаждения фосфоната свинца титровали модельные растворы комплексонатов этих металлов (Pb – Cu – Zn; Pb – Cu – Fe; Pb – Fe – Zn). Соотношение концентраций металлов в растворе выбрано исходя из состава растворов, полученных при выщелачивании пыли раствором ОЭДФ.

Из зависимостей изменения кислотности раствора от объема поданного титранта установили значения pH образования фосфоната свинца в зависи-

мости от содержания в растворе металлов-примесей меди, цинка и железа при различных соотношениях концентраций (таблицы 1 – 3).

Таблица 1 – Значения pH образования осадка фосфоната свинца в зависимости от концентрации в растворе меди и цинка

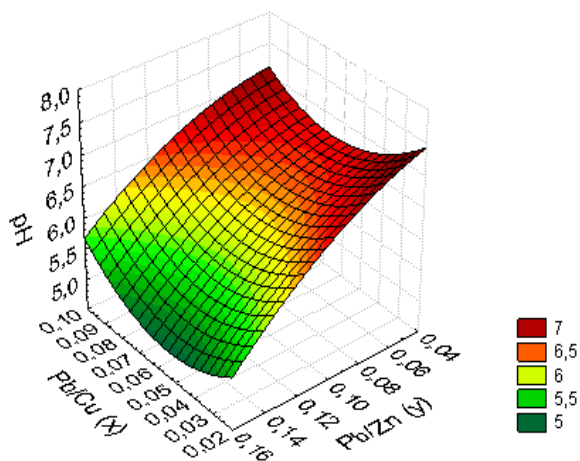
Pb/Cu	Pb/Zn	pH
0,03	0,05	7,17
	0,1	6,34
	0,15	5,37
0,06	0,05	6,59
	0,1	5,96
	0,15	5,36
0,09	0,05	6,81
	0,1	6,67
	0,15	5,42

Таблица 2 – Значения pH образования осадка фосфоната свинца в зависимости от концентрации в растворе меди и железа

Pb/Cu	Pb/Fe	pH
0,03	0,02	8,26
	0,03	7,61
	0,04	7,51
0,06	0,02	8,70
	0,03	8,10
	0,04	8,00
0,09	0,02	7,13
	0,03	6,70
	0,04	6,40

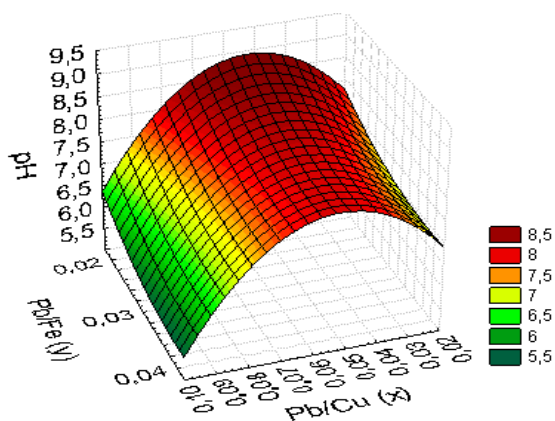
Таблица 3 – Значения pH образования осадка фосфоната свинца в зависимости от концентрации в растворе цинка и железа

Pb/Zn	Pb/Fe	pH
0,05	0,02	7,55
	0,03	6,59
	0,04	6,24
0,1	0,02	6,40
	0,03	5,75
	0,04	5,64
0,15	0,02	7,63
	0,03	6,30
	0,04	5,45



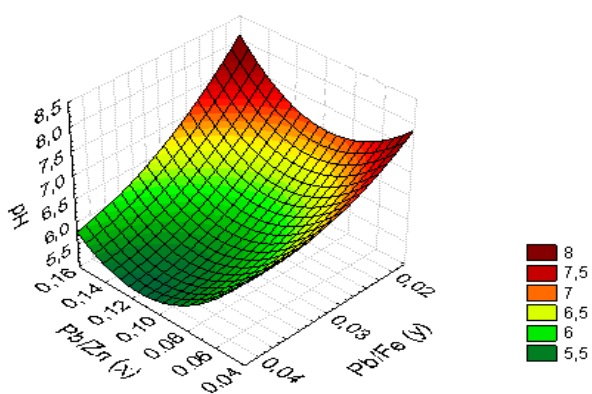
$$\text{pH} = 8,48 - 50,28 \cdot x - 2,57 \cdot y + 362,96 \cdot x^2 + 68,33 \cdot x \cdot y - 81,33 \cdot y^2$$

а



$$\text{pH} = 8,08 + 115,11 \cdot x - 155,33 \cdot y - 1109,26 \cdot x^2 + 16,67 \cdot x \cdot y + 1966,67 \cdot y^2$$

б



$$\text{pH} = 12,13 - 46,02 \cdot x - 190,33 \cdot y + 278,67 \cdot x^2 - 435 \cdot x \cdot y + 2716,67 \cdot y^2$$

в

Рисунок 3 – Зависимость изменения pH образования осадка фосфоната свинца от содержания металлов в растворе:

а – Cu/Zn; б – Cu/Fe; в – Zn/Fe.

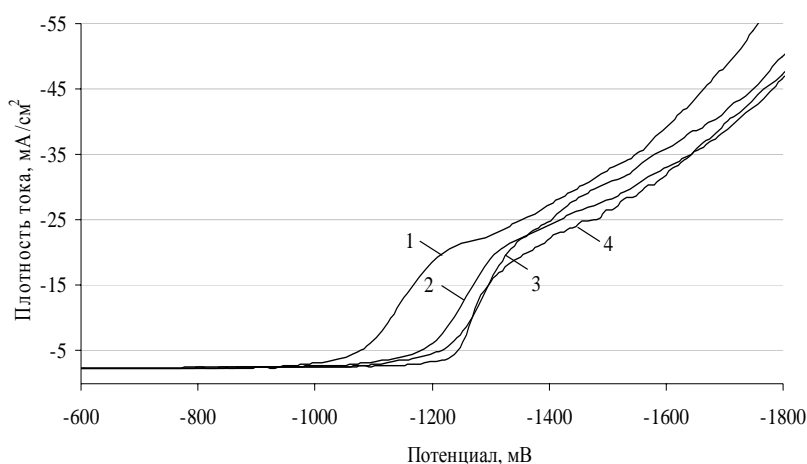
Уравнения поверхностей, характеризующих зависимости рН образования осадка от концентрации металлов (рисунок 3) являются математическими моделями, описывающими влияние содержания металлов-примесей на рН образования фосфоната свинца.

Совокупное влияние цинка, меди и железа в растворе приводит к снижению рН образования осадка фосфоната свинца.

Исследование электроэкстракции свинца из растворов проводили потенциодинамическим методом при скорости развертки потенциала 10 мВ/с растворов с концентрацией свинца 40 г/дм<sup>3</sup> при различной кислотности (рН=9, 10, 11 и 12) (рисунок 4).

Восстановление ионов свинца без параллельного выделения водорода происходит в диапазоне от -1100 до -1300 мВ. Использование растворов с рН = 9 нецелесообразно, т.к. при пропускании электрического тока через раствор выпадает осадок фосфоната свинца.

При рН=11 – 12 потенциал электровосстановления свинца смещается в электроотрицательную область, что свидетельствует о значительном торможении процесса, т.е. о перенапряжении восстановления ионов свинца, что может быть связано с увеличением прочности комплекса. Таким образом, наиболее целесообразно проводить электроэкстракцию свинца при рН больше 10.

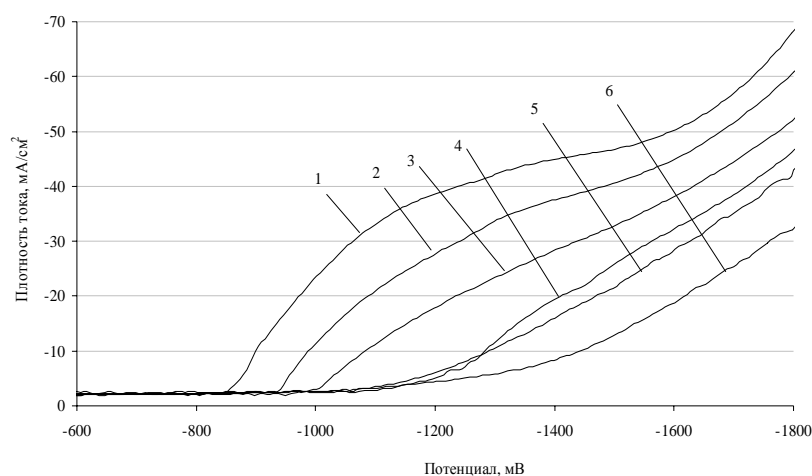


рН: 1 – рН 9; 2 – рН 10; 3 – рН 11; 4 – рН 12

Рисунок 4 – Влияние кислотности на скорость электровосстановления свинца

Влияние исходного содержания свинца в растворе на закономерности процесса электролиза (рисунок 5) изучали при скорости развертки потенциала 10 мВ/с, рН 10, и 20°C. Варьировали концентрацию свинца, г/дм<sup>3</sup>: 1, 10, 20 и 40. В диапазоне потенциалов от -600 до -1800 мВ регистрировали плотность катодного тока на рабочем электроде.

Процесс восстановления свинца реализуется с наибольшим предельным током и при менее электроотрицательном потенциале при концентрации свинца 40 г/дм<sup>3</sup>. При уменьшении концентрации свинца (кривые 2 – 5, рисунок 5) последовательно уменьшается предельная плотность катодного тока и потенциал начала восстановления свинца смещается в электроотрицательную область. При уменьшении концентрации свинца в растворе на катоде начинают формироваться порошкообразные осадки, что свидетельствует о концентрационной природе поляризации процесса.

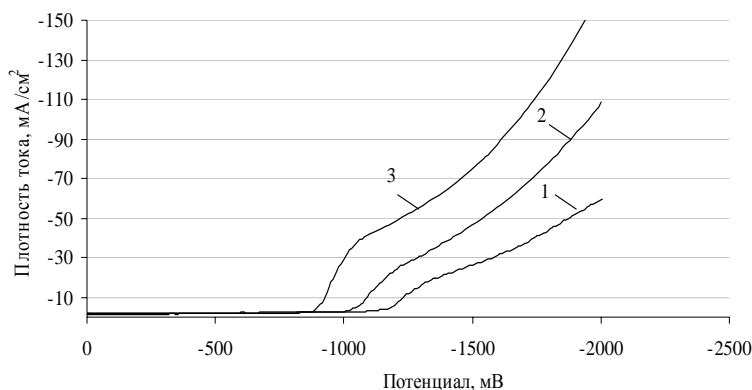


Концентрация свинца, г/дм<sup>3</sup>: 1 – 40; 2 – 30; 3 – 20; 4 – 10; 5 – 1; 6 – 0

Рисунок 5. – Влияние состава раствора на скорость электровосстановления свинца.

Аналогичным образом исследовали температурные зависимости катодного восстановления свинца (рисунок 6). При температуре 20 °С процесс восстановления реализуется при меньших плотностях тока, то есть, с меньшей скоростью, и четко видна область потенциала начала восстановления водорода начинается с -1200 мВ. При увеличении температуры электролита потенциал восстановления свинца смещается в положительную область

(при 50 °С -1000 мВ, а для 80 °С -900 мВ); с повышением плотности тока увеличиваются скорости электрохимических реакций на поверхности рабочего электрода.



Температуры, °С: 1 – 20; 2 – 50; 3 – 80

Рисунок 6. – Влияние температуры на скорость электровосстановления свинца

При потенциале -1300 мВ (рисунок 7) определена величина энергии активации разряда ионов свинца при его концентраций в растворе от 1 до 40 г/дм³, которая находится в пределах от 9,3 кДж/моль (для 40 г/дм³) до 15,5 кДж/моль (для 1 г/дм³), что характерно для концентрационной поляризации.

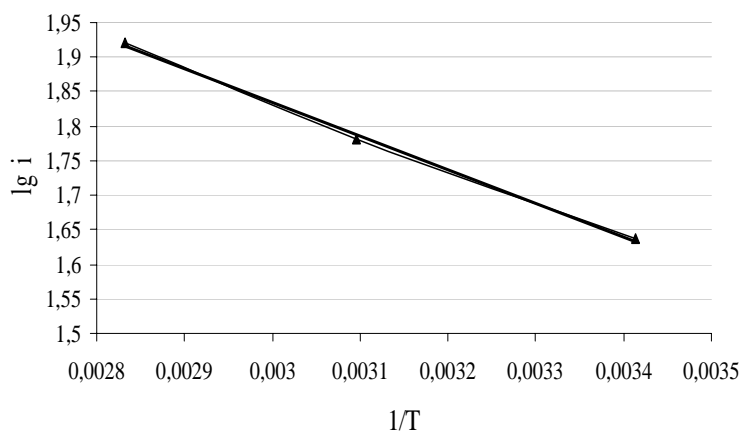


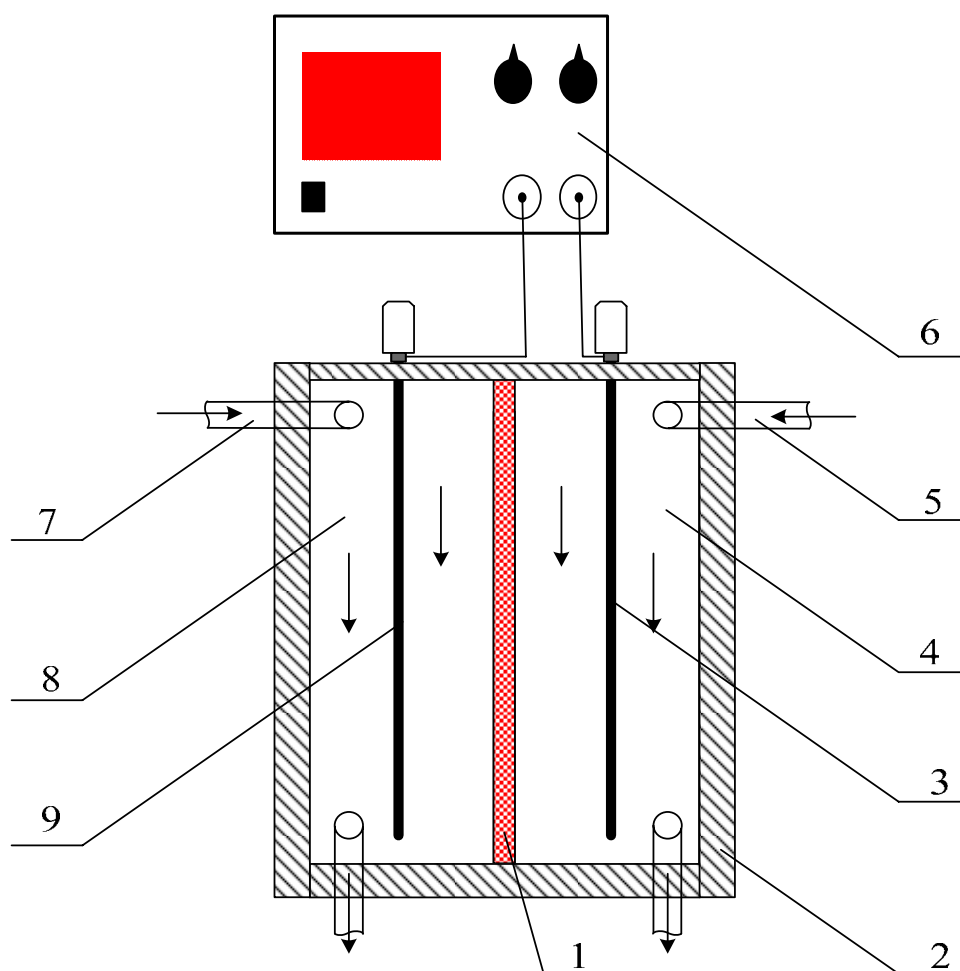
Рисунок 7.– Зависимость  $\lg i - 1/T$  для раствора фосфоната свинца, (40 г/дм³, потенциал -1300 мВ)

Электроэкстракцию свинца проводили на лабораторной установке, основной частью которой является электрохимическая ячейка которая состоит

из двух идентичных камер, разделенных анионообменной мембраной МА-41Л (рисунок 8).

Катодную область электролизера заполняли исследуемым свинцовым раствором, анодную – водным раствором сульфата натрия  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ( $5 \text{ г/дм}^3$ ). Катод изготовлен из нержавеющей стали (площадь катода  $46,20 \text{ см}^2$ ), анод – из платинированного титана.

Исследовали растворы с концентрацией свинца,  $\text{г/дм}^3$ : 40, 30, 20, 10, 5 и 3 и  $\text{pH} = 10$ . Для проведения экспериментов выбрали плотности тока,  $\text{А/м}^2$ : 100, 150, 200 и 250. Полученные результаты приведены в таблице 4.



- 1 - мембрана; 2 - корпус электрохимической ячейки; 3 -анод;  
4 - анолит; 5 - подача анолита; 6 -источник тока; 7 -подача католита;  
8 - католит; 9 - катод.

Рисунок 8 - Схема электрохимической ячейки



Таблица 4 –Выход по току свинца в зависимости от условий электролиза, %

$C_{Pb}, \text{ г/дм}^3$	$i_k, \text{ А/м}^2$			
	100	150	200	250
40	94,9	91,7	80,22	81,4
30	79,65	63,72	70,53	78,49
20	62,95	52,23	53,96	56,62
10	35,68	31,26	28,85	36,61
5	18,00	17,36	12,15	11,48
3	7,27	5,63	4,5	12,5

При плотности тока до  $150 \text{ А/м}^2$  образуется на катоде компактный слой свинца; с увеличением плотности тока осадок становился дендритным, при  $250 \text{ А/м}^2$  – порошкообразным.

Выход свинца по току с повышением плотности тока снижается. Это явление вызвано концентрационной природой поляризации. В прикатодном диффузионном слое концентрация свинца стремится к нулю, преобладают реакции с выделением газообразного водорода, что было обнаружено на катоде.

Понижение исходной концентрации свинца в катодите приводит к увеличению напряжения на ячейке. В дальнейшем же характер изменения графиков «[Pb] – U» идентичен результатам при  $40 \text{ г/дм}^3$ . Увеличение выхода свинца по току с ростом катодной плотности тока косвенно связано с интенсивным перемешиванием раствора выделяющимися на катоде пузырями водорода, а следовательно уменьшение толщины диффузионного слоя.

**В четвертой главе** приведены результаты полупромышленных испытаний, осуществленных на опытном участке гидрометаллургической переработки исследовательского центра (ОУГП ИЦ) в ГМО ХМЦ ОАО «Уралэлектромедь».

Переработку тонкой пыли проводили по схеме (рисунок 10), которая состоит из следующих основных блоков: выщелачивание пыли щелочным раствором ОЭДФ; осаждение фосфоната свинца с последующим растворением; электроэкстракция свинца с возвратом растворителя в голову процесса;

выщелачивание твердого остатка первой стадии кислым раствором ОЭДФ от осаждения фосфоната свинца; очистка растворов с последующей электроэкстракцией цинка из полученного электролита.

В ходе испытаний провели 4 цикла «выщелачивание – осаждение» с целью накопления фосфонатного осадка (переработали 120 кг тонкой пыли). Выщелачивание проводили при соотношении Ж : Т = 5:1, температуре 25 °С и рН = 12.

Извлечение свинца в раствор около 98 %, цинка – 35 %; меди – 6 %; железа – 3 % . На второй стадии производили очистку полученного в результате выщелачивания раствора. Очистка включает в себя 2 стадии: осаждение фосфоната свинца путем подачи концентрированной серной кислоты с последующей его промывкой от маточного раствора и приготовление электролита с заданной концентрацией свинца в нем. Полученный осадок фосфоната свинца растворяли в воде с добавлением щелочи из расчета получения раствора с содержанием в нем свинца 200 г/дм<sup>3</sup> и рН 11,5.

Электроэкстракцию проводили в двухкамерном электролизере описанной выше конструкции в лабораторных условиях. При катодной плотности тока 100 А/м<sup>2</sup> напряжение на ячейке составило 11,5 В, выход по току 98 %, расход электроэнергии 3036 кВт·ч/т катодного свинца. На поверхности анода наблюдали образование тонкого слоя диоксида свинца. На катоде получен компактный осадок свинца.

Отработанный католит возвращали на выщелачивание новой партии тонкой пыли.

Нами проведены поисковые исследования по сернокислотному выщелачиванию твердого остатка от щелочного выщелачивания с последующими очисткой растворов от железа, мышьяка и цементационной очисткой раствора от меди по стандартной схеме.

Опробована электроэкстракция цинка из полученного электролита в однокамерном электролизере при катодной плотности тока 400 А/м<sup>2</sup>. Напря-

жение на ячейке составляло 3,6 В. Получено 11 кг катодного цинка. Выход по току составил 98 %, расход энергии составил 3012 кВт·ч/т.

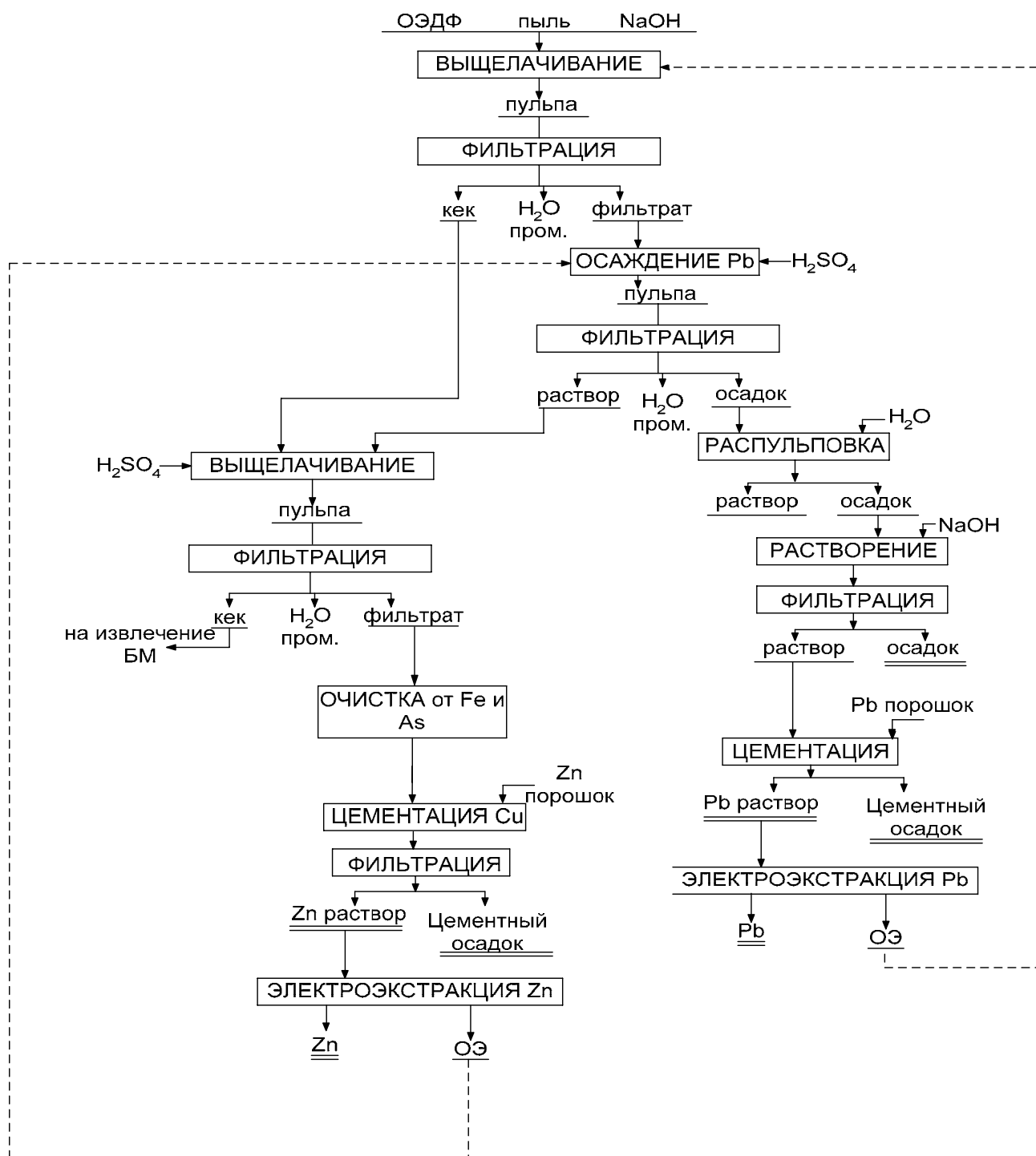


Рисунок 9 – Технологическая схема

## ОБЩИЕ ВЫВОДЫ

Термодинамически комплексообразование для каждого металла возможно в определенной области pH среды. При снижении величины pH вероятно снижение прочности образующихся комплексонатов металлов или полностью исключение их образование. Специфические свойства фосфонатных растворов позволяют варьировать составом и степенью протонирования получаемых комплексов, изменяя pH.

Кинетические константы растворения соединений свинца, меди, цинка и железа свидетельствуют о протекании реакций с участием комплексонов в щелочной области.

Установлены оптимальные параметры щелочного выщелачивания свинецсодержащих пылей: исходная концентрация ОЭДФ 1,5 моль/дм<sup>3</sup>, pH=11 – 12, отношение Ж:Т = 5:1, температура 25 – 27°C. При этих условиях извлечение в раствор составляет, %: 96 – 98 Pb; 0,05 – 0,1 Cu; 15 – 20 Zn; 1 – 3 Fe.

Процесс разрушения комплекса и селективное формирование осадка фосфоната свинца происходит при pH 9 – 9,5.

Максимальный выход по току свинца (выше 98 %) при электроэкстракции реализуется при начальном pH электролита 11 – 12. Процесс восстановления свинца протекает с  $E_a = 9,3 - 15,53$  кДж/моль, что характерно для концентрационной поляризации.

Предложена технологическая схема комплексной переработки свинецсодержащих пылей медеплавильного производства с использованием комплексообразующего реагента ОЭДФ.

Технология испытана в полупромышленном масштабе на участке гидрометаллургической переработки исследовательского центра (ОУГП ИЦ) в ГМО ХМЦ ОАО «Уралэлектромедь». Показана возможность регенерации растворителя, попутного извлечения цинка и меди.

Преимуществами технологии являются: обеспечение экологически чистого производства; комплексное использование сырья; применение органического комплексона, обладающего большой растворимостью в воде, что обеспечивает получение концентрированных по свинцу (до 200 г/дм<sup>3</sup> Pb) растворов, позволяет селективно отделить металлы-примеси, перешедшие в раствор при выщелачивании. Проведение технологических процессов не требует повышенных температур и герметичной аппаратуры.

Гидрометаллургическая технология переработки тонких пылей ОАО «СУМЗ» с применением комплексообразующего реагента – ОЭДФ обеспечивает достаточно полное извлечение свинца, возможность электрохимической регенерации растворителя с получением катодного свинца; экологическую чистоту производства.

### **Основные положения диссертации опубликованы в работах:**

Статьи, опубликованные в рецензируемых научных журналах и изданиях, определенных ВАК:

1. Современные способы переработки пылей медеплавильных предприятий / Сергеева Ю.Ф., Мамяченков С.В., Сергеев В.А., Галлямова Н.Р. // Бутлеровские сообщения. 2012. Т.30. №5.С. 1 – 19.

2. Переработка техногенных свинецсодержащих промпродуктов с использованием растворов комплексообразователей / Сергеев В.А., Сергеева Ю.Ф., Мамяченков С.В., Анисимова О.С., Карелов С.В. // Metallurg. 2013. № 1. С. 83 - 85

3. Электроэкстракция свинца из свинцово-трилонатного раствора / Анисимова О.С., Сергеев В.А., Мамяченков С.В., Карелов С.В., Сергеева Ю.Ф. // Известия Вузов. Цветная металлургия. 2013. № 1. С. 17 – 21

Другие публикации:

1. Гидрометаллургический способ получения металлического свинца из свинецсодержащих промпродуктов / Сергеев В.А., Мамяченков С.В., Карелов С.В. Антонович Ю.Ф. // Третья молодежная научно-практическая конференция «Инновационный потенциал молодежи – вклад в развитие ОАО «Уралэлектромедь»». Сборник докладов. Верхняя Пышма: ОАО «Уралэлектромедь», Издательский Дом «Филантроп», 2010. С. 43-44

2. Закономерности электроэкстракции свинца из комплексообразующего электролита / Мамяченков С.В., Анисимова О.С., Карелов С.В. Сергеев В.А., Антонович Ю.Ф. // II международная научно-техническая конференция «Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии»: сборник тезисов докладов. Иваново: ИГХТУ, 2010. С. 33

3. Техничко-эколого-экономические аспекты переработки свинецсодержащих техногенных отходов с применением комплексообразующего реагента / Сергеев В.А., Мамяченков С.В., Анисимова О.С., Карелов С.В. Антонович Ю.Ф. // Сборник научных трудов международной конференции с элементами научной школы для молодежи «Проблемы экологии и рационального природопользования стран АТЭС и пути их решения». М.: МИСиС, 2010. С. 67-69.

4. Комплексная переработка тонких пылей автогенных плавильных агрегатов медеплавильных предприятий УГМК-холдинга / Мамяченков С.В., Сергеев В.А., Сергеева Ю.Ф., Талашманова Я.В. // Перспективы и пути создания эффективного производства на предприятиях УГМК: Тезисы докладов. Екатеринбург: УрФУ, 2011. С. 28 - 29.

5. Комплексная переработка тонких пылей медеплавильных предприятий с использованием комплексообразующего реагента / Мамяченков С.В., Карелов С.В., Анисимова О.С., Сергеев В.А., Сергеева Ю.Ф., Талашманова Я.В. // Сборник научных трудов VIII Российской конференции молодых на-

учных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов». ИМЕТ РАН. Москва. 2011. С. 547-548.

6. Комплексная переработка тонких пылей медеплавильных предприятий / Мамяченков С.В., Сергеева Ю.Ф., Сергеев В.А., Анисимова О.С., Сергеева Ю.Ф., Галлямова Н.Р. // Материалы Всероссийской научно-практической конференции с международным участием. «Перспективы развития технологии переработки углеводородных, растительных и минеральных ресурсов». Иркутск 2012. С. 147-148.